

УДК 621.039.75;544.723.2

## СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К АРГОНУ, КРИПТОНУ И КСЕНОНУ ПРИРОДНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Э. П. Магомедбеков<sup>а, \*</sup>, А. О. Меркушкин<sup>а</sup>, А. В. Обручиков<sup>а</sup>, Д. А. Сахаров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: eldar@muctr.ru

Поступила в редакцию 16.06.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Определены константы Генри при адсорбции инертных газов природного изотопного состава (аргон, криптон, ксенон) на активированном угле марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40 в температурном интервале 15–80°C. Установлена положительная корреляция констант Генри с удельной поверхностью, объемом и поверхностью микropор, отнесенных к единице объема твердой фазы. Определены параметры температурной зависимости констант Генри и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции инертных газов. Полученные экспериментальные результаты использованы для расчета стационарного режима работы радиохроматографической колонны системы спецгазоочистки атомных электростанций. Показано, что из всех исследованных марок наибольшие значения коэффициентов очистки воздушного потока от инертных радиоактивных газов обеспечивают кокосовые угли марок ВСК-5 и NWC 12x40, заметно превосходящие по этому показателю применяемый в настоящее время на большинстве российских АЭС торфяной уголь серно-калиевой активации марки СКТ-3. Уголь марки АГ-3 не позволяет достичь требуемой степени очистки.

**Ключевые слова:** адсорбция, инертные газы, аргон, криптон, ксенон, радиоактивные изотопы, система спецгазоочистки

**DOI:** 10.31857/S0040357121060063

### ВВЕДЕНИЕ

Для всех технологических процессов и объектов ядерной энергетики характерной особенностью является присутствие источников радиационного риска, обусловленного выбросами и сбросами радиоактивности, которые при определенных условиях могут приводить к негативным воздействиям на человека и окружающую среду. Выбросы и сбросы могут быть как регламентными (постоянными или периодическими), находящимися под контролем эксплуатационного персонала, так и аварийными. В условиях нормальной эксплуатации атомных электростанций (АЭС) выбросы радионуклидов во внешнюю среду незначительны и состоят в основном из радионуклидов йода и инертных радиоактивных газов (ИРГ) [1, 2]. Проведенный авторами [3] анализ данных Европейской Комиссии по газовым выбросам АЭС Европы [4] показал, что доля ИРГ в суммарной активности выбросов составляет от 55 до 90%.

Согласно рекомендации Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) [5]

при эксплуатации АЭС важным фактором воздействия на окружающую среду следует считать 12 радиоактивных изотопов инертных газов:  $^{41}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{85\text{m}}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Kr}$ ,  $^{88}\text{Kr}$ ,  $^{131\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{135}\text{Xe}$ ,  $^{135\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{137}\text{Xe}$ ,  $^{138}\text{Xe}$ . Изотопы криптона и ксенона образуются при делении ядерного топлива; радиоактивный изотоп  $^{41}\text{Ar}$  образуется при активации нейтронами стабильного изотопа  $^{40}\text{Ar}$ , содержащегося в воздухе.

По данным работы [6], в России при нормальной эксплуатации АЭС 99% дозы облучения населения от выбросов ИРГ формируются следующими семью изотопами:  $^{41}\text{Ar}$ ,  $^{85\text{m}}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Kr}$ ,  $^{88}\text{Kr}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{135}\text{Xe}$ . Проведенная в работе [1] оценка радиационного воздействия на население от выбросов ИРГ на АЭС Европы выявила следующие изотопы, вносящие наиболее значительный вклад (указан в скобках) в формирование эффективной дозы:  $^{41}\text{Ar}$  (51%),  $^{138}\text{Xe}$  (17%),  $^{88}\text{Kr}$  (13.6%),  $^{135}\text{Xe}$  (7.2%),  $^{135\text{m}}\text{Xe}$  (4.1%),  $^{87}\text{Kr}$  (3.4%),  $^{133}\text{Xe}$  (3.1%). Остальные изотопы ИРГ обеспечивают около 0.5% радиационного воздействия. Таким обра-

зом, очевидна необходимость снижения активности инертных радиоактивных газов в воздушных потоках АЭС перед их сбросом в атмосферу.

Для удаления ИРГ из воздушных потоков могут быть использованы различные технологии – криогенная дистилляция [7], экстракция фреонами [8], мембранная сепарация [9], адсорбция на высокопористых материалах [10]. Криогенная дистилляция – хорошо изученный процесс, широко применяемый для выделения стабильных изотопов криптона и ксенона из воздуха. Однако она требует специальной предварительной подготовки газа-носителя (в частности, удаления паров воды и оксидов азота), проводится при давлении, значительно превышающем атмосферное, что повышает риски, связанные с недостаточной герметичностью технологических контуров и возможностью протечек при извлечении радиоактивных изотопов инертных газов с высокой удельной активностью. Кроме того, существует опасность появления на этапе дистилляции взрывоопасных концентраций озона.

При экстракции смеси ИРГ жидким фреоном накопление коррозионноактивных продуктов радиолиза фреона накладывает дополнительные требования, предъявляемые к конструкционным материалам, используемым для изготовления оборудования, что неизбежно приведет к удорожанию процесса. Использование для выделения из воздуха и разделения радиоактивных криптона и ксенона при помощи каскада селективных органических мембран [9] осложняется вследствие радиационного повреждения последних, а также их высокой стоимости.

Одними из наиболее эффективных для удаления летучих радиоактивных примесей из воздуха являются адсорбционные процессы. Закономерности адсорбционных процессов достаточно хорошо изучены, а оборудование является типовым, надежным и недорогим в изготовлении и эксплуатации. Эффективными адсорбентами для извлечения из воздушных потоков инертных газов являются новые высокопористые материалы – углеродные нанотрубки, цеолиты (в частности, модифицированный морденит в H- и Ag-формах, демонстрирующий высокую сорбционную способность по отношению к криптону и ксенону соответственно [11, 12]), нанокпозиционные сорбенты [13], а также новые перспективные пористые материалы с металлорганическим каркасом (metal-organic frameworks – MOFs) [10, 14, 15]. Следует отметить, что многие сорбенты на основе цеолитов довольно сложны в синтезе, кроме того, использование серебра для их модификации значительно повышает стоимость получаемых материалов. Основным препятствием для широкого промышленного использования сорбентов типа MOFs также является сложность и высокая стоимость их круп-

нотоннажного синтеза [10]. Старейшими, наиболее изученными и эффективными, а также сравнительно недорогими адсорбентами для инертных газов и летучих форм радиоиода являются активированные угли различных степеней и способов активации, которые могут применяться как в гранулированном виде, так и в составе композиционных материалов, обладающих меньшим гидравлическим сопротивлением при сопоставимой величине коэффициента очистки [16–18].

В настоящее время на АЭС функцию очистки радиоактивных технологических газовых сдувок оборудования при различных режимах эксплуатации энергоблоков от ИРГ, аэрозолей и радиоактивного йода-131 выполняет система спецгазоочистки (СГО), основное оборудование которой включает самоочищающиеся фильтры, цеолитовые фильтры и фильтры-адсорберы. Фильтры-адсорберы являются главным элементом системы СГО, где происходит высокоэффективная очистка газа от изотопов радиоактивных инертных газов (ксенон, криптон) и радиоактивных изотопов йода методом сорбции на активированном угле и выдержки [19].

Радиоактивные изотопы инертных газов при прохождении газового потока через фильтрующий слой адсорбируются частицами активированного угля и на некоторое время задерживаются на них. Таким образом, происходит медленное движение фронта радионуклидов по высоте колонны фильтра, где за счет естественного радиоактивного распада активность адсорбированных газов убывает вдоль слоя угля и должна достигать допустимого уровня к выходу из колонны.

Количество активированного угля, загружаемое в адсорберы системы СГО, должно соответствовать толщине слоя, обеспечивающей прохождение адсорбционных фронтов ИРГ через адсорбционные колонны за время, достаточное для их распада (за исключением долгоживущего  $^{85}\text{Kr}$ ) до допустимого уровня суммарной объемной активности. Это время (время защитного действия) будет зависеть от природы адсорбтива, температуры, скорости газового потока и свойств адсорбента. Изменение этих параметров, а также замена адсорбента в адсорберах (например, вследствие перехода на активированный уголь другой марки или другого производителя) потребует подтверждения достаточности загруженного количества для обеспечения необходимой степени очистки газового потока от ИРГ.

Согласно действующему в России отраслевому стандарту [19] определение сорбционной способности используемого в системе СГО активированного угля по отношению к криптону и ксенону проводится в статических условиях. Для этого весовым методом получают 4 точки изотермы адсорбции при абсолютном давлении адсорбтива

0,5, 1, 5 и 10 кПа и температуре 25°C. Для заключения о пригодности испытуемого материала результаты сравнивают с результатами, полученными на стандартном образце угля. В настоящее время фильтры-адсорберы систем СГО на большинстве российских АЭС снабжены торфяным углем сульфатно-калиевой активации типа СКТ-3 [20]. Детально адсорбция инертных газов на угле этой марки применительно к системе СГО исследована в [21, 22]. Однако, данная марка угля более не выпускается промышленностью, при этом актуальные данные по адсорбции инертных газов на коммерчески доступных современных марках активированных углей в условиях, близких к условиям работы системы СГО фактически отсутствуют. Многие современные публикации (например, [23–26]), ориентированы больше на процессы разделения и выделения инертных газов и описывают адсорбцию аргона, криптона и ксенона на различных высокопористых материалах при давлениях, значительно превышающих атмосферное. Данные, полученные для давлений до 1 атм при температурах вблизи комнатной, зачастую относятся к 1950–1970-м годам [27, 22].

Ключевой характеристикой, определяющей способность активированного угля удерживать адсорбат, является константа Генри (или коэффициент адсорбции). Именно от нее зависит скорость движения по радиохроматографической колонне фронта адсорбированного ИРГ.

Целью настоящей работы было получение изотерм адсорбции инертных газов (аргона, криптона и ксенона) природного изотопного состава на активированном угле различных марок в интервале температур 15–80°C, вычисление констант Генри и расчет эффективности удаления из газового потока основных дозообразующих изотопов аргона, криптона и ксенона в условиях, близких к реальным условиям работы системы СГО (в предположении о пренебрежимо малом влиянии бета-излучения сорбционное равновесие).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотермы адсорбции снимали на приборе Quadrasorb Kr/SI (Quantachrome Instruments). В качестве адсорбтивов были использованы инертные газы особой чистоты (99.9995%) – аргон, криптон и ксенон производства AKELA-N LTD. В качестве адсорбентов использовали активированные угли коммерчески доступных марок – ВСК-5, СКТ-3, АГ-3 (АО “ЭНПО Неорганика”) и NWC 12x40 (NWC Carbon). Перед каждым экспериментом адсорбенты подвергались дегазации в FloVac Degasser (Quantachrome Instruments) – нагревании в вакууме при 350°C до прекращения газовой выделенности (давление в нагретой вакуумированной ячейке изменялось менее чем на 0.001 мм рт. ст. в течение одной минуты). Перед отсоединением

от системы дегазации и подключением к Quadrasorb ячейка с образцом заполнялась гелием под давлением ~800 мм рт. ст. Навески дегазированных образцов составляли 8–12 г при адсорбции аргона и криптона и 1.0–2.0 г при адсорбции ксенона. Измерение свободного объема ячеек с адсорбентом проводилось автоматически перед каждым экспериментом с использованием гелия марки 6.0 (99.9999%). Термостатирование ячеек с адсорбентом на протяжении всего эксперимента осуществлялось с точностью ±0.1°C при помощи сосуда с водяной рубашкой, подключенного к жидкостному термостату LOIP LT 100.

Удельную поверхность образцов рассчитывали с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по изотермам низкотемпературной (77.35 К) адсорбции азота. Площадь, занимаемую каждой адсорбированной молекулой азота, принимали равной 0.162 нм<sup>2</sup> [28]. Для расчета характеристик пористой структуры по изотермам адсорбции азота использовали метод теории функционала плотности (QSDFT) [29, 30] (ядро модели для комбинации щелевидных и цилиндрических пор в углеродном адсорбенте). Математическую обработку изотерм адсорбции азота проводили с использованием специализированного программного обеспечения QuadraWin 7.1 (Quantachrome Instruments).

Измерение насыпной плотности с утряской проводили при помощи анализатора насыпной плотности Autotap (Quantachrome Instruments). Кажущуюся плотность частиц (отношение их массы к занимаемому ими объему) определяли методом гидростатического взвешивания в этаноле гранул угля, предварительно пропитанных расплавленным парафином, предотвращающим попадание спирта в поры.

Долю свободного объема в слое сорбента рассчитывали, исходя из значений насыпной и кажущейся плотности по уравнению

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_a}\right), \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – доля свободного объема в слое адсорбента;  $\rho_b$  – насыпная плотность адсорбента, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_a$  – кажущаяся плотность частиц сорбента, г/см<sup>3</sup>.

Удельный объем открытых пор и открытую пористость рассчитывали по уравнениям (2)–(3), измеряя давление гелия до и после напуска из каллиброванной емкости (Quadrasorb) в ячейку известного объема с навеской образца:

$$v_o = \frac{1}{\rho_a} - \frac{V_c + V_k \left(1 - \frac{P_k - P_c}{P_{He} - P_c}\right)}{m}, \quad (2)$$

$$P_o = v_o \rho_a, \quad (3)$$

**Таблица 1.** Характеристики исследованных адсорбентов

Характеристика	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
$\rho_b$ , г/см <sup>3</sup>	0.499	0.438	0.414	0.539
$\rho_a$ , г/см <sup>3</sup>	0.799	0.807	0.636	0.922
$v_o$ , см <sup>3</sup> /г	0.802	0.774	1.133	0.590
$P_o$ , %	64.1	62.5	72.1	54.4
$\epsilon$ , %	37	45	35	42

где  $v_o$  – удельный объем открытых пор, см<sup>3</sup>/г;  $P_o$  – открытая пористость образца, %;  $m$  – навеска образца, г;  $V_c$  – объем пустой ячейки для образца, см<sup>3</sup>;  $V_k$  – объем калиброванной емкости с гелием, см<sup>3</sup>;  $P_k$  – давление гелия в калиброванной емкости до напуска в ячейку с образцом, Па;  $P_c$  – давление гелия ячейке с образцом до напуска гелия из калиброванной емкости, Па;  $P_{He}$  – давление гелия в системе после напуска в ячейку с образцом, Па.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика исходных материалов.** Перед адсорбционными экспериментами у исходных материалов были измерены насыпная плотность, кажущаяся плотность частиц, удельный объем открытых пор, открытая пористость и доля свободного объема в насыпном слое. Характеристики исходных материалов сведены в табл. 1

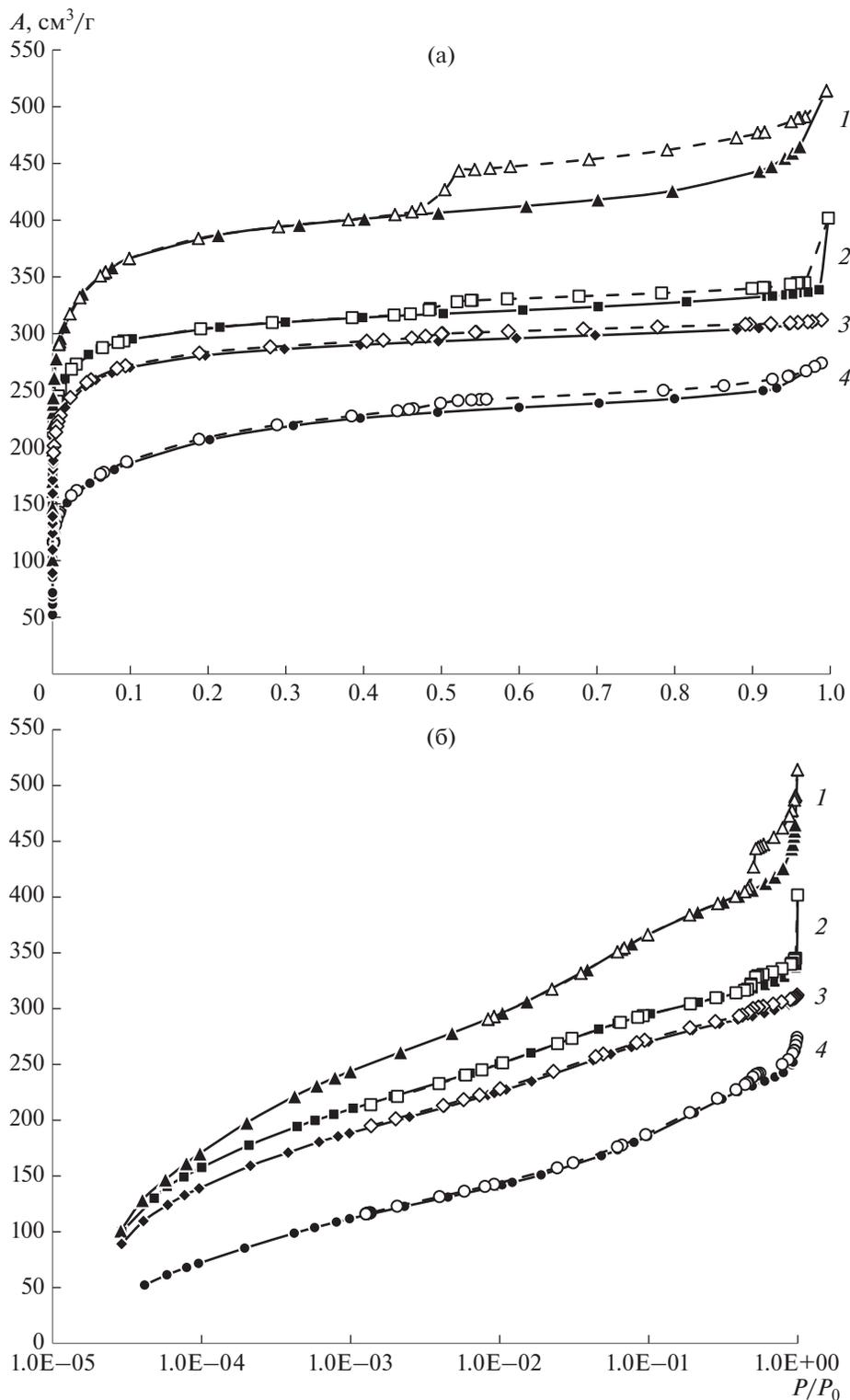
**Характеристика пористой структуры исходных материалов.** Для определения параметров пористой структуры исходных материалов были получены изотермы низкотемпературной (77.35 К) адсорбции и десорбции азота на образцах СКТ-3, ВСК-5, АГ-3 и NWC 12x40 (рис. 1). Все изотермы можно отнести к типу IVa по классификации Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК) [28], характерному для микро-мезопористых адсорбентов.

Изотерма адсорбции на образце NWC 12x40 ближе к типу 1b, характерному для сорбентов с преобладанием микропор и относительно малой внешней поверхностью. В области относительных давлений 0.45–1.0 на изотермах присутствует петля адсорбционного гистерезиса, причем ширина петли, измеренная как разность ординат десорбции и адсорбции, приблизительно постоянна во всей области гистерезиса. Такая характерная особенность, а также вид изотермы позволяют отнести ее к типу H4 по классификации ИЮПАК [28]. Петля адсорбционного гистерезиса наиболее выражена для образца СКТ-3, наименее – для NWC 12x40 и объясняется различными механизмами адсорбции и десорбции газа в мезопорах. Петля гистерезиса типа H4 присуща системам с набором неоднородных капилляров, имеющих

широкую часть полости и разнообразные по величине короткие узкие горла, и, по-видимому, отражает комбинацию микропор и мезопор, встречающуюся в некоторых типах активированных углей. Гистерезис на изотерме адсорбции для углей, имеющий форму H4, означает, что уже при сравнительно небольшом давлении произошло заполнение микропор и дальнейшая адсорбция практически прекратилась. Наблюдающийся крутой подъем адсорбционной ветви изотермы вблизи  $P/P_0 = 1$  для образцов СКТ-3 и ВСК-5 может указывать, на то, что углеродная масса между полостями, имеющими размер мезо- и макропор, пронизана микропорами близкой к шелевидной форме [31, 32].

По изотермам адсорбции была рассчитана удельная поверхность адсорбентов с использованием метода БЭТ. Поскольку для микропористых адсорбентов выбор адекватного диапазона относительных давлений применимости метода БЭТ может быть затруднен, использовали рекомендации, приведенные в [28], позволяющие избежать субъективности при определении емкости монослоя: 1) значение энергетической константы  $C$  в уравнении БЭТ должно быть положительным; 2) применимость уравнения БЭТ должна быть ограничена диапазоном давлений, в котором член  $A(1 - P/P_0)$  монотонно возрастает с увеличением  $P/P_0$ ; 3) значение  $P/P_0$ , соответствующее найденной емкости монослоя  $A_M$ , должно лежать внутри выбранного диапазона. Все изотермы, построенные в координатах БЭТ в выбранных диапазонах относительных давлений, были линейны ( $r^2 > 0.9999$ ). Рассчитанные значения удельной поверхности представлены в табл. 2.

Расчет распределения пор по размерам с использованием модели QSDFT проводили по обеим ветвям изотермы (адсорбция + десорбция) для комбинации шелевидных и цилиндрических пор во всем исследованном интервале относительных давлений. Во всех случаях данный метод позволил достаточно хорошо описать экспериментальные изотермы – расхождение расчетных значений и экспериментальных данных были незначительны и составляли десятые и сотые доли процента. При этом попытка использования ядра



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции (сплошная линия, закрашенные точки) и десорбции (пунктирная линия, пустые точки) азота на образцах активированного угля в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах: 1 – СКТ-3, 2 – ВСК-5, 3 – NWC 12x40, 4 – АГ-3.

**Таблица 2.** Удельная поверхность и микропористость исследованных адсорбентов

Характеристика	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
$S_{\text{BETm}}, \text{M}^2/\text{Г}$	750	1189	1471	1083
$S_{\text{BETv}}, \text{M}^2/\text{CM}^3$	599	960	936	999
$v_{\text{mm}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	0.205	0.399	0.472	0.362
$v_{\text{mv}}, \text{CM}^3/\text{CM}^3$	0.164	0.322	0.300	0.334
$v_{\text{zm}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	0.178	0.091	0.232	0.077
$v_{\text{zv}}, \text{CM}^3/\text{CM}^3$	0.142	0.073	0.148	0.071
$v_{\text{m}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	0.383	0.490	0.704	0.439
$v_{\text{v}}, \text{CM}^3/\text{CM}^3$	0.306	0.395	0.448	0.405
$S_{\text{mm}}, \text{M}^2/\text{Г}$	475	1080	1173	917
$S_{\text{mv}}, \text{M}^2/\text{CM}^3$	380	872	746	845
$S_{\text{zm}}, \text{M}^2/\text{Г}$	189	92	177	99
$S_{\text{zv}}, \text{M}^2/\text{CM}^3$	151	74	113	91
$S_{\text{m}}, \text{M}^2/\text{Г}$	664	1172	1350	1016
$S_{\text{v}}, \text{M}^2/\text{CM}^3$	531	946	859	937

QSDFТ для пор другой формы (только щелевидных, цилиндрических, сферических, а также комбинации цилиндрических и сферических) приводило к существенно большим (в несколько раз) относительным отклонениям, особенно в области малых давлений ( $P/P_0 < 5 \times 10^{-3}$ ).

Интегральные кривые объема пор в зависимости от их ширины приведены на рис. 2. Каждая вертикальная “ступенька” на графиках рис. 2 соответствует порам определенной ширины, причем крутизна “ступеньки” говорит об узости соответствующего пика на дифференциальной кривой распределения пор по размерам – чем круче “ступенька”, тем более узким является распределение пор по размерам в этой области.

Суммарный объем микропор ( $d < 2$  нм) и мезопор ( $2 \text{ нм} < d < 50$  нм), а также их удельная поверхность приведены в табл. 2. Анализ полученных данных выявил во всех образцах три группы пор. Наиболее значительный вклад в удельную поверхность (до 90%) и объем (до 80%) вносят микропоры с шириной менее 1.5 нм и модой ширины не более 0.7 нм (резкий подъем интегральных графиков удельного объема на рис. 2 до первой “ступеньки”). Наибольшим содержанием микропор характеризуются образцы ВСК-5 и NWC 12x40, наименьшим – АГ-3 (табл. 2). Резкий обрыв дифференциальных кривых распределения (рис. 3) со стороны левой границы диапазона ( $d \approx 0.72$  нм) при использовании ядра QSDFТ может быть связан, с одной стороны, с недостатком экспериментальных точек для области  $P/P_0 < 10^{-5}$ ,

соответствующих заполнению узких микропор, а с другой – по-видимому, с особенностью реализации алгоритма решения интегрального уравнения адсорбции, не накладывающей требования равенства нулю объема пор на границах диапазона [30].

Две другие группы пор представлены узкими мезопорами с модами ширины 2.2–2.4 нм и 5.0–5.3 нм (рис. 3). Вторая группа мезопор наиболее выражена в образце СКТ-3, первая – в АГ-3. Для этого образца четкой границы между мезопорами первой и второй группы нет, можно говорить о широком распределении размеров мезопор в диапазоне 2.0–5.8 нм. Судя по наклону графиков на рис. 2 при  $d > 5$  нм, в случае СКТ-3, АГ-3 и, в меньшей степени, ВСК-5, можно говорить также о третьей группе мезопор, не имеющей явно выраженной моды распределения. Иными словами, данные образцы содержат некоторое количество относительно широких мезопор, распределенных во всем диапазоне 5–50 нм. Относительный вклад мезо- и микропор в общую удельную поверхность и пористость образца приведен в табл. 2. Там же приведены значения объема микро- и мезопор, а также их поверхности, отнесенные к единице массы и единице объема твердой фазы.

**Константы Генри и коэффициенты адсорбции аргона, криптона и ксенона.** Для расчета констант Генри были проведены эксперименты по адсорбции аргона, криптона и ксенона на каждом адсорбенте в диапазоне температур 15–80°C при давлении адсорбтива от 0.76 до 700 мм рт. ст.

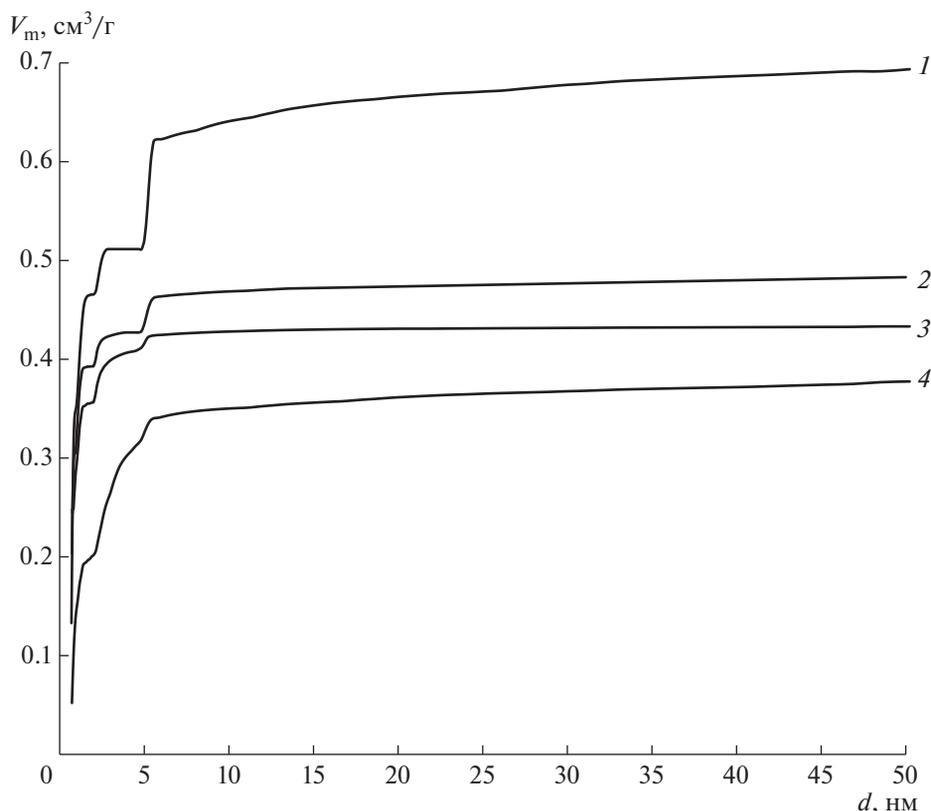


Рис. 2. Интегральные зависимости объема пор от их ширины: 1 – СКТ-3, 2 – ВСК-5, 3 – NWC 12x40, 4 – АГ-3.

Известно, что изотермы адсорбции криптона и ксенона на углеродных адсорбентах имеют форму, близкую к изотерме Ленгмюра [22]. Однако, поскольку парциальные давления инертных газов (за исключением аргона) в воздушной смеси, направляемой в систему СГО, незначительны (вследствие невысокого содержания в воздухе стабильных изотопов и малого периода полураспада образующихся в реакторе радиоактивных изотопов), можно считать, что их адсорбция в области малых давлений подчиняется закону Генри. Для более точного определения констант Генри экспериментальные данные были обработаны с использованием уравнения Ленгмюра (4), достаточно точно описывающего начальный участок изотерм адсорбции и переходящего в уравнение Генри при малых давлениях адсорбтива:

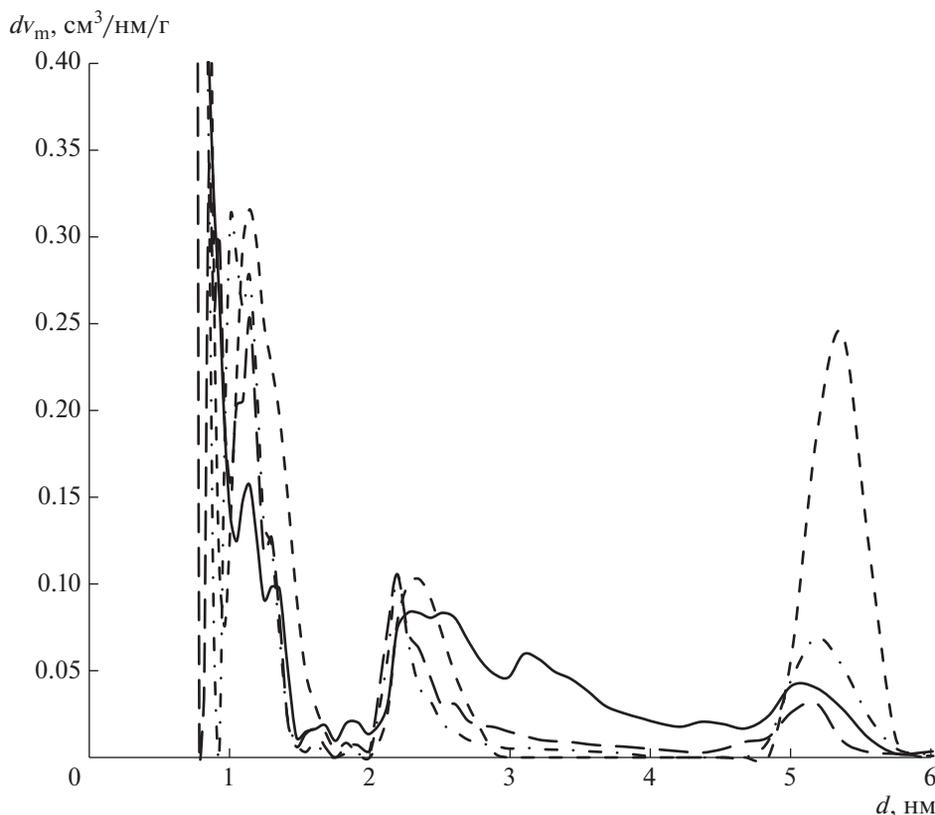
$$A = \frac{A_M B P}{1 + B P}, \quad (4)$$

$$K_H = A_M B. \quad (5)$$

Параметры уравнения (4) находили численно методом наименьших квадратов (МНК). Исходные данные изотерм с помощью уравнения Менделеева–Клапейрона предварительно преобразовывали так, чтобы концентрация адсорбтива в объемной и твердой фазах была приведена к одним и

тем же единицам ( $\text{мг}/\text{см}^3$ ). Константы Генри, рассчитанные по таким преобразованным исходным данным, являются безразмерными и имеют физический смысл концентрационных констант равновесия адсорбции в области малых давлений.

Верхний порог давления ( $P_{\max}$ ) при отборе точек для обработки по МНК выбирали таким, чтобы относительное среднеквадратичное отклонение результатов расчета от экспериментальных данных не превышало 1%. Этот порог давления уменьшался от аргона к ксенону и составлял 600, 50 и 10 мм рт. ст. для аргона, криптона и ксенона соответственно. Это связано с уменьшением давления насыщенного пара адсорбтива, вследствие чего отклонение изотермы от линейности для ксенона начинаются в области более низких давлений, чем для криптона и аргона, что затрудняет непосредственное определение константы Генри для ксенона по углу наклона начального участка изотермы. Обработка данных с использованием уравнений (4), (5) позволила обойти это затруднение. Схожий подход был использован в [33] при описании начальных участков изотерм адсорбции аргона, криптона и ксенона на цеолитах типа А. Рассчитанные значения констант Генри при разных температурах приведены в табл. 3.



**Рис. 3.** Дифференциальные зависимости объема пор от их ширины: короткий штрих – СКТ-3, штрих-пунктир – ВСК-5, длинный штрих – NWC 12x40, сплошная линия – АГ-3.

Поскольку количество адсорбента лимитируется вместимостью адсорбера, на практике для расчета необходимого количества угля обычно используют приведенный к насыпному объему коэффициент адсорбции  $K_A$  ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ), связанный с константой Генри соотношением

$$K_A = K_H \frac{\rho_b}{\rho_a} = K_H (1 - \varepsilon). \quad (6)$$

По данным, представленным в табл. 1 и 3, были рассчитаны коэффициенты адсорбции инертных газов на различных марках активированного угля, учитывающие разницу в насыпной плотности и кажущейся плотности частиц (табл. 4). Они позволяют сопоставить эффективность задерживания ИРГ на различных марках активированного угля в одинаковых условиях.

**Таблица 3.** Константы Генри при адсорбции аргона, криптона и ксенона

T, °C	АГ-3			ВСК-5			СКТ-3			NWC 12x40		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
15	4.47	29.5	469	9.84	70.3	1136	8.13	—	876	10.1	77.2	1366
20	4.08	25.2	396	8.97	61.8	1002	7.42	43.5	740	9.29	67.3	1125
25	—	—	—	8.17	53.0	—	—	—	—	—	—	—
30	3.44	19.5	293	7.47	46.8	689	6.14	33.3	548	7.76	52.3	796
35	—	—	—	6.85	41.1	—	—	—	—	—	—	—
40	2.93	15.0	205	6.29	36.4	504	5.28	26.9	383	6.58	40.0	600
50	—	—	—	5.39	—	—	—	—	—	—	—	—
60	2.18	9.84	119	4.71	22.9	266	3.98	17.5	234	4.89	25.7	326
80	1.69	6.71	65.4	3.55	16.0	151	3.08	12.0	119	3.72	17.3	179

**Таблица 4.** Коэффициенты адсорбции инертных газов на различных марках активированного угля

T, °C	АГ-3			ВСК-5			СКТ-3			NWC 12x40		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
15	2.79	18.4	293	5.34	38.1	617	5.3	—	570	5.91	45.2	799
20	2.55	15.8	247	4.87	33.5	544	4.8	28.3	482	5.43	39.4	658
25	—	—	—	4.43	28.8	—	—	—	—	—	—	—
30	2.15	12.2	183	4.05	25.4	374	4.0	21.7	357	4.54	30.6	466
35	—	—	—	3.72	22.3	—	—	—	—	—	—	—
40	1.83	9.36	128	3.41	19.8	274	3.4	17.5	249	3.85	23.4	351
50	—	—	—	2.93	—	—	—	—	—	—	—	—
60	1.36	6.15	74.3	2.56	12.4	144	2.6	11.4	152	2.86	15.0	191
80	1.06	4.19	40.8	1.93	8.7	82.0	2.0	7.83	77.5	2.18	10.1	105

Сравнение данных табл. 4 показало, что из четырех исследованных марок активированный уголь АГ-3 будет наименее эффективен при использовании в адсорбере системы СГО — по коэффициентам адсорбции всех трех инертных газов он значительно уступает остальным маркам угля. Коэффициенты адсорбции аргона для марок СКТ-3, ВСК-5 и NWC 12x40 близки между собой. Различие увеличивается при переходе к криптону и ксенону — для этих улавливания этих газов наиболее эффективным оказался уголь марки NWC 12x40, наименее — уголь СКТ-3. Однако обладающий наименьшим размером частиц NWC 12x40 будет создавать значительное гидравлическое сопротивление при работе адсорбера. В этой связи оптимальным выбором, возможно, будет уголь марки ВСК-5.

**Связь констант Генри с параметрами пористой структуры адсорбентов.** С практической точки зрения полезным было бы установить связь между константами Генри при адсорбции инертных газов на активированном угле с некоторыми общими параметрами пористой структуры и характеристиками сорбентов, измеряемых независимо. Это важно, поскольку при выборе сорбента не всегда есть возможность экспериментально исследовать его сорбционную способность к заданному адсорбтиву. Попытки установить такую связь предпринимались и ранее. Так, авторами [22] было установлено, что ряд по насыпной плотности углей марок СКТ соответствует ряду по коэффициенту адсорбции криптона и ксенона при малых парциальных давлениях. Теми же авторами было показано, что отсутствует корреляция между константами Генри и удельной поверхностью, измеренной по методу БЭТ или объема микропор, вычисленному в рамках теории Дубинина–Радушкевича. Исследование в настоящей работе активированных улей разных типов, существенно различающихся по своим свойствам, не подтвердило наличия эмпирической

связи насыпной плотности с константами Генри. Так, обладающий наименьшей насыпной плотностью уголь СКТ-3 значительно превосходит по адсорбционной способности уголь АГ-3. Последний же, превосходя по насыпной плотности уголь ВСК-5, существенно уступает ему в значениях констант Генри для всех трех инертных газов.

Сопоставление табл. 2 и 3 показывает, что отнесенные к массе сорбента удельная поверхность по БЭТ ( $S_{\text{ВЭТm}}$ ) и объем микропор ( $v_{\text{mm}}$ ), очевидно, также не могут служить критерием оценки сорбционной способности активированного угля по отношению к инертным газам. Так, обладающий максимальными удельной поверхностью и объемом микропор ( $1471 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.472 \text{ см}^3/\text{г}$ ) уголь СКТ-3 имеет более низкие значения констант Генри для криптона и ксенона по сравнению с углями ВСК-5 и NWC 12x40 с удельной поверхностью  $1189, 1083 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом микропор  $0.399$  и  $0.362 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. NWC 12x40, немного уступая ВСК-5 в удельной поверхности и объеме микропор, превосходит его в сорбционной способности криптона и ксенона.

Причина, по нашему мнению, может заключаться в том, что рассчитанные значения констант Генри относятся к объему твердой фазы (как отношение концентраций адсорбтива в подвижной и неподвижной фазах). Вследствие этого выстраивание корреляционных связей с удельными величинами, отнесенными к массе сорбента, не учитывающими кажущуюся плотность частиц, не будет корректным. В табл. 2 наряду с отнесенными к массе сорбента поверхностью и объемом пор приведены также значения этих показателей, пересчитанные на объем частиц.

Для выявления корреляционной связи нами были рассчитаны коэффициенты линейной корреляции Пирсона [34] констант Генри при  $20^\circ\text{C}$  с характеристиками пористой структуры адсорбентов, отнесенных к объему твердой фазы (табл. 5).

**Таблица 5.** Коэффициенты корреляции Пирсона для констант Генри (при 20°C) с характеристиками пористой структуры адсорбентов

Характеристика	Ar	Kr	Xe
$S_{\text{БЕТV}}, \text{м}^2/\text{см}^3$	0.972	0.906	0.925
$v_{\text{mv}}, \text{см}^3/\text{см}^3$	0.984	0.926	0.942
$v_{\text{zv}}, \text{см}^3/\text{см}^3$	-0.789	-0.894	-0.866
$v_v, \text{см}^3/\text{см}^3$	0.744	0.593	0.633
$S_{\text{mv}}, \text{м}^2/\text{см}^3$	0.989	0.938	0.946
$S_{\text{zv}}, \text{м}^2/\text{см}^3$	-0.960	-0.941	-0.932
$S_v, \text{м}^2/\text{см}^3$	0.987	0.930	0.941

Аналогичные расчеты, проведенные с константами Генри для других температур, дали близкие результаты.

Данные, представленные в табл. 5, показали наличие заметной положительной корреляционной зависимости между константами Генри и такими отнесенными к объему твердой фазы показателями, как удельная поверхность по БЭТ ( $S_{\text{БЕТV}}$ ), объем и поверхность микропор ( $v_{\text{mv}}, S_{\text{mv}}$ ) для всех трех адсорбтивов. Отрицательная корреляция констант Генри с поверхностью и объемом мезопор ( $S_{\text{zv}}, v_{\text{zv}}$ ) вызвана, очевидно, отрицательной корреляцией объема микропор с объемом мезопор: при увеличении доли мезопор в образцах, объем и поверхность микропор уменьшается. Сильная положительная корреляция констант Генри с суммарным объемом (поверхностью) микро- и мезопор ( $v_v, S_v$ ) объясняется решающим вкладом в эти показатели именно микропор (см. табл. 2).

Известно, что параметры пористой структуры во многом зависят от способа активации. Было показано, что химическая активация гидроксидом и карбонатом калия дает более высокое содержание микропор, чем получается при использовании таких активирующих агентов, как  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , применение которых увеличивает содержание мезопор в материале [35–37]. Таким образом, знание связи характеристик пористой структуры с константами Генри потенциально дает возможность целенаправленно проводить синтез адсорбентов с заданными свойствами. Следует отметить, что надежное выявление статистической взаимосвязи таких общих характеристик адсорбента, как удельная поверхность или объем микропор, требует обработки достаточной выборки экспериментальных данных. Этому вопросу будет посвящено отдельное исследование.

**Параметры температурной зависимости констант Генри.** Истинная константа равновесия связана с термодинамическими функциями системы

и концентрационной константой Генри через соотношения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln(K), \quad (7)$$

$$K = K_{\text{H}}f, \quad (8)$$

где  $\Delta G$  – стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции;  $\Delta H$  – стандартное изменение энтальпии при адсорбции;  $\Delta S$  – стандартное изменение энтропии при адсорбции;  $K$  – истинная константа равновесия адсорбции;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8.31446 Дж/(моль К);  $f$  – множитель, включающий в себя коэффициенты активности адсорбтива в обеих фазах.

Из уравнений (7) и (8) следует, что в некотором температурном интервале, где величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  можно считать не зависящими от температуры, а множитель  $f$  постоянным, логарифм константы Генри будет линейной функцией обратной температуры:

$$\ln(K_{\text{H}}) = a + b \frac{1}{T}, \quad (9)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты уравнения линейной регрессии.

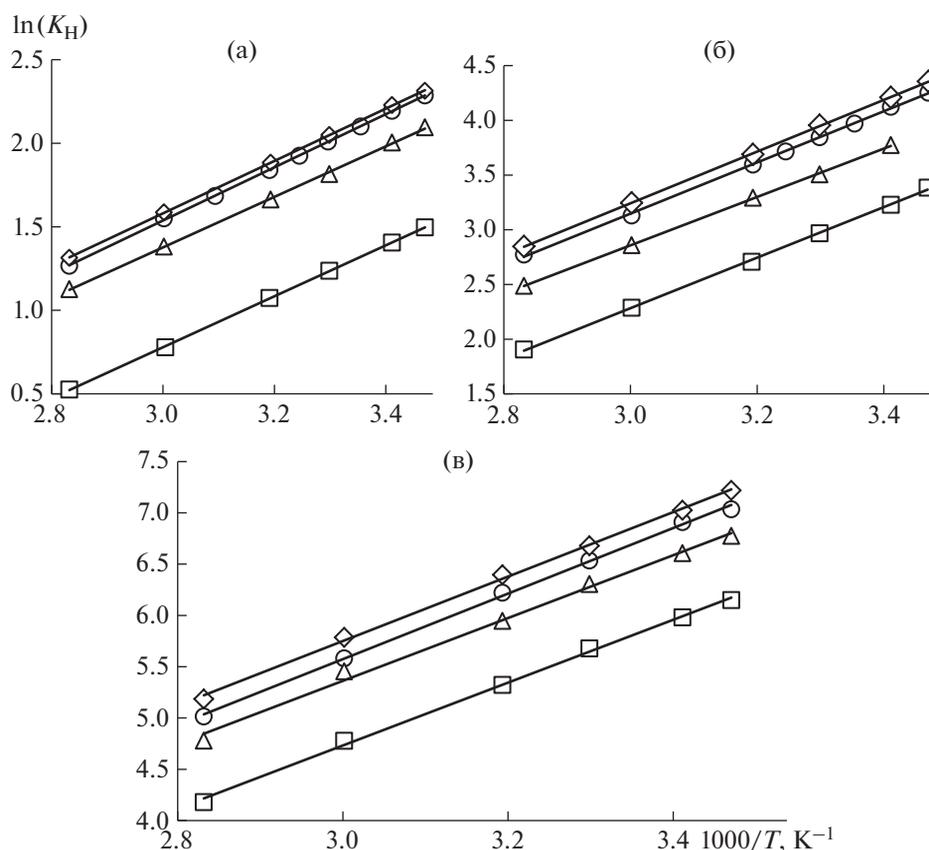
Обработка данных из табл. 3 в соответствии с уравнением (9) показала, что в изученном температурном интервале (15–80°C) логарифм констант Генри линейно зависит от обратной температуры (рис. 4), что указывает также на линейность изостер адсорбции, построенных в координатах  $\ln(P)$ – $1/T$ , в этом температурном интервале. Линейность изостер, в свою очередь, позволяет при помощи уравнения Клапейрона–Клаузиуса, представленного в форме (10), рассчитать дифференциальную изостерическую теплоту адсорбции при допущении о применимости законов идеального газа [31, 38, 39]:

$$\left( \frac{\partial \ln(P)}{\partial (1/T)} \right)_{A=\text{const}} = -\frac{q_{\text{st}}}{R}, \quad (10)$$

где  $q_{\text{st}}$  – дифференциальная изостерическая теплота адсорбции, Дж/моль.

В табл. 6 приведены рассчитанные значения коэффициентов уравнения (9) при адсорбции аргона, криптона и ксенона на исследованных марках активированного угля, а также квадраты коэффициента линейной корреляции ( $r^2$ ) и значения дифференциальной изостерической теплоты адсорбции при достаточно малой степени заполнения поверхности адсорбентов, соответствующей условиям экспериментов.

Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции мало различаются для исследованных адсорбентов и увеличивается в ряду адсорбатов  $\text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$ . Полученные значения в целом согласуются с данными других авторов [24] для активированных углей в том же интервале темпера-



**Рис. 4.** Температурная зависимость констант Генри при адсорбции Ag (а), Kr (б) и Xe (в) на активированных углях: треугольники – СКТ-3, кружки – ВСК-5, ромбы – NWC 12x40, квадраты – АГ-3.

тур и давлений, и несколько превосходят (примерно на 2–4 кДж/моль) значения для цеолитов типа А [33] и MOFs на основе NiDOBDC [15]. Несколько более высокие значения (порядка 30 кДж/моль) приводятся в [22] для ксенона при его адсорбции из гелия на активированных углях марки СКТ.

Линейность изостер адсорбции инертных газов на микропористых сорбентах неоднократно отмечалась в других работах и, по-видимому, является общим свойством, характерным для такого рода систем [24]. Линейная аппроксимация изостер адсорбции (или зависимости логарифма константа Генри от обратной температуры) имеет важное практическое значение, позволяя рассчитывать адсорбционные равновесия в области параметров, выходящих за рамки экспериментальных исследований. Следует отметить, что параллельность прямых на рис. 4 дает возможность проводить сравнение сорбционной способности различных марок активированного угля на основании лишь одной-двух изотерм адсорбции.

Аналогично проведенным ранее расчетам для констант Генри нами были рассчитаны коэффициенты линейной корреляции Пирсона парамет-

ров уравнения (9) с удельной поверхностью по БЭТ, объемом и поверхностью микропор (табл. 7).

Анализ табл. 7 показал наличие заметной корреляционной связи энтропийного слагаемого уравнения (9) (параметр  $a$ ) с такими общими характеристиками адсорбента, как удельная поверхность по БЭТ, объем и поверхность микропор, отнесенными к единице объема твердой фазы. Значимая их связь с параметром  $b$ , отражающим влияние энтальпийного фактора, напротив, выявлена не была.

Полученные экспериментальные данные по адсорбции инертных газов на различных марках активированного угля могут быть использованы для расчета стационарного режима работы радиохроматографической колонны, снаряженной активированным углем этих марок.

**Расчет стационарного режима работы радиохроматографической колонны.** Главной задачей радиохроматографической колонны в системе СГО является задержка поступающих в нее ИРГ на время, требуемое для их распада до приемлемых уровней активности. Поэтому ключевой характеристикой адсорбера, определяющей необходимое количество адсорбента, будут скорость движения

**Таблица 6.** Параметры уравнения (9) при адсорбции Ar, Kr, Xe на различных марках активированного угля

Марка угля	Параметр	Ar	Kr	Xe
АГ-3	$a$	-3.796	-4.645	-4.459
	$b$	$1.525 \times 10^3$	$2.309 \times 10^3$	$3.064 \times 10^3$
	$q_{st}$ , кДж/моль	12.68	19.20	25.48
	$r^2$	0.9999	0.9995	0.9984
ВСК-5	$a$	-3.234	-3.873	-4.017
	$b$	$1.590 \times 10^3$	$2.340 \times 10^3$	$3.197 \times 10^3$
	$q_{st}$ , кДж/моль	13.22	19.46	26.58
	$r^2$	0.9998	0.9994	0.9984
СКТ-3	$a$	-3.159	-3.769	-3.821
	$b$	$1.512 \times 10^3$	$2.209 \times 10^3$	$3.061 \times 10^3$
	$q_{st}$ , кДж/моль	12.57	18.37	25.45
	$r^2$	0.9996	0.9998	0.9950
NWC 12x40	$a$	-3.120	-3.841	-3.676
	$b$	$1.567 \times 10^3$	$2.361 \times 10^3$	$3.142 \times 10^3$
	$q_{st}$ , кДж/моль	13.03	19.63	26.12
	$r^2$	0.9999	0.9999	0.9986

**Таблица 7.** Коэффициенты корреляции Пирсона параметров уравнения (9) с характеристиками пористой структуры адсорбентов

Характеристика	Параметр $a$			Параметр $b$		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
$S_{ВЕТv}$ , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	0.989	0.976	0.934	0.497	0.078	0.579
$v_{mv}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	0.978	0.964	0.917	0.549	0.130	0.627
$S_{mv}$ , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	0.947	0.941	0.858	0.630	0.183	0.710

фронта адсорбции по колонне и время защитного действия. Обе величины связаны с коэффициентом адсорбции через уравнение Н.А. Шилова [40]:

$$\tau = \frac{K_A}{w} V_b - \tau', \tag{11}$$

где  $\tau$  – время защитного действия;  $V_b$  – насыпной объем адсорбента;  $w$  – объемный расход газового потока на входе в колонну;  $\tau'$  – потеря времени защитного действия.

Уравнение (11) с хорошим приближением может быть использовано для оценки минимально необходимого количества адсорбента при работе радиохроматографической колонны в стационарном изотермическом режиме, а также для расчета коэффициента очистки при известном объеме сорбента в адсорбере. Пользуясь законом радиоактивного распада и уравнением (11) при допущении  $\tau \gg \tau'$ , можно связать с требуемым коэффициентом очистки от радионуклида в газовом потоке минимально необходимый объем адсорбента  $V_{min}$ :

$$V_{min} = \frac{wt_{1/2} \ln(DF)}{K_A \ln(2)}, \tag{12}$$

где  $t_{1/2}$  – период полураспада радионуклида;  $DF$  – заданный коэффициент очистки (отношение объемной активности радионуклида в потоке на входе в колонну к объемной активности “проскока” на выходе из нее).

Аналогичным образом можно выразить коэффициент очистки от конкретного радионуклида, задавая насыпной объем адсорбента  $V_b$ :

$$DF = \exp\left(\frac{V_b K_A}{wt_{1/2}} \ln(2)\right). \tag{13}$$

Поскольку в газовой смеси присутствуют изотопы разных элементов, необходимо знать вклад каждого в объемную активность исходной смеси. Суммарный коэффициент очистки может быть рассчитан в этом случае по уравнению

$$DF_{\Sigma} = \left[ \sum_j \sum_i \omega_{j,i} \exp \left( - \frac{\ln(2) V_b K_{A,j}}{t_{1/2,j,i} w} \right) \right]^{-1} = \left[ \sum_j \sum_i \frac{\omega_{j,i}}{DF_{j,i}} \right]^{-1}, \quad (14)$$

где  $DF_{\Sigma}$  – суммарный коэффициент очистки; каждый индекс  $i$  относится к  $i$ -му изотопу  $j$ -го элемента;  $\omega_{j,i}$  – относительный вклад в общую исходную объемную активность, создаваемый  $i$ -м изотопом  $j$ -го элемента;  $DF_{j,i}$  – коэффициент снижения активности  $i$ -го изотопа  $j$ -го элемента при прохождении через радиохроматографическую колонну.

Величина  $V_{\min}$  не может быть выражена из уравнения (14) аналитически, для ее расчета необходимо применять численные методы решения трансцендентных уравнений.

Согласно [41] оптимальное время удержания изотопов ксенона и криптона, закладываемое при проектировании радиохроматографической колонны для реакторов с водяным теплоносителем под давлением (PWR), составляет 40 и 2 сут соответственно. Рассчитанное с использованием уравнения Шилова минимально необходимое для этого количество активированного угля каждой из исследованных марок приведено в табл. 8 для разных температур эксплуатации адсорбционной колонны. Номинальный объемный расход очищаемого воздуха был принят равным 12 м<sup>3</sup>/ч [20, 41]. Для сравнения заметим, что на АЭС с реакторами этого типа российского производства система спецгазоочистки состоит из двух или трех взаимозаменяемых ниток, рабочий объем угольных адсорберов в каждой из которых составляет 20 или 40 м<sup>3</sup> (экспортный вариант) [42].

Минимально необходимые объемы угля АГ-3 значительно превосходят рабочий объем угольных адсорберов, что делает уголь этой марки непригодным для использования в системе СГО АЭС. Минимально необходимые для требуемого удержания изотопов криптона и ксенона объемы углей марок ВСК-5 и NWC 12x40 заметно ниже, чем марки СКТ-3 и близки между собой по этому показателю. Причем гидравлическое сопротивление колонны с углем ВСК-5 должно быть существенно ниже вследствие более крупных частиц угля этой марки.

Анализируя данные табл. 8, следует иметь в виду, что переход от  $V_{\min}$  к реальному объему адсорбента часто осуществляют, вводя в уравнение (12) коэффициент запаса (обычно 1.5 [21]), учитываю-

**Таблица 8.** Расчет минимально необходимого объема угля (м<sup>3</sup>) в адсорбере

$T, ^\circ\text{C}$	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
10	32	13	17	11
20	46	19	24	16
30	64	27	34	23
40	89	37	47	32

щий неиспользованную статическую емкость (вклад  $\tau'$ ), а также флуктуации сорбционной способности сорбента от партии к партии.

Результаты расчета коэффициента очистки по уравнению (13) для отдельных нуклидов ИРГ при 20°C и насыпном объеме угля в адсорбере 20 м<sup>3</sup> приведены в табл. 9, из которой видно, что короткоживущие изотопы ксенона (<sup>135</sup>Xe, <sup>135m</sup>Xe, <sup>137</sup>Xe, <sup>138</sup>Xe) и криптона (<sup>87</sup>Kr) полностью распадаются за время их движения по радиохроматографической колонне в штатном режиме эксплуатации (расчетный коэффициент очистки превышает 10<sup>6</sup>) при использовании любой из исследованных марок активированного угля. Слабее всего удерживаются изотопы <sup>41</sup>Ag (вследствие наименьших значений коэффициента адсорбции) и <sup>131m</sup>Xe (вследствие сравнительно большого периода полураспада). Активность изотопа <sup>85</sup>Kr, очевидно, также не будет заметно снижаться из-за его большого периода полураспада 10.739 лет.

Для расчета общего коэффициента очистки по уравнению (14) необходима информация об объемной активности каждого радионуклида ИРГ на входе в адсорбер либо о его вкладе в объемную активность. В доступной литературе такие сведения найти не удалось. В качестве оценочных значений для различных изотопов криптона и ксенона мы использовали расчетные данные об их удельной активности в теплоносителе первого контура реакторов типа PWR по данным [43] (табл. 10). В этой же работе проведено сопоставление полученных авторами расчетных значений с результатами непосредственных измерений.

Вклад <sup>41</sup>Ag и <sup>138</sup>Xe в объемную активность ИРГ мы рассчитывали по отношению их активности в криогенной азотной ловушке к суммарной активности изотопов <sup>85m</sup>Kr, <sup>87</sup>Kr, <sup>88</sup>Kr, <sup>133</sup>Xe, <sup>135</sup>Xe, полученной методом прямой гамма-спектрометрии, для газовых выбросов промышленного тяжеловодного реактора на ФГУП “ПО “Маяк” по данным [44]. Они составили 70% для <sup>41</sup>Ag и 3.3% для <sup>138</sup>Xe. Рассчитанные таким образом оценочные значения вклада отдельных радионуклидов ИРГ в их общую объемную активность ( $\omega$ ) приведены в табл. 11.

**Таблица 9.** Коэффициенты очистки воздушного потока от ИРГ при 20°C,  $V_b = 20 \text{ м}^3$ 

Нуклид	$t_{1/2}$ [45]	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
		20°C	20°C	20°C	20°C
$^{41}\text{Ar}$	109.6 мин	5.1	23	21	30
$^{85\text{m}}\text{Kr}$	4.48 ч	61	$5.7 \times 10^3$	$1.4 \times 10^3$	$2.5 \times 10^4$
$^{87}\text{Kr}$	76.3 мин	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
$^{88}\text{Kr}$	2.825 ч	$6.9 \times 10^2$	$8.9 \times 10^5$	$9.8 \times 10^4$	$>10^6$
$^{131\text{m}}\text{Xe}$	11.84 сут	2.8	9.0	7.3	15
$^{133}\text{Xe}$	5.248 сут	10	$1.4 \times 10^2$	88	$4.4 \times 10^2$
$^{133\text{m}}\text{Xe}$	2.198 сут	$2.5 \times 10^2$	$1.4 \times 10^5$	$4.4 \times 10^4$	$>10^6$
$^{135}\text{Xe}$	9.14 ч	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
$^{135\text{m}}\text{Xe}$	15.29 мин	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
$^{137}\text{Xe}$	3.818 мин	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
$^{138}\text{Xe}$	14.14 мин	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$

**Таблица 10.** Расчетные значения удельной активности изотопов криптона и ксенона в теплоносителе первого контура реактора типа PWR [43]

Нуклид	$^{85}\text{Kr}$	$^{85\text{m}}\text{Kr}$	$^{87}\text{Kr}$	$^{88}\text{Kr}$	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	$^{133}\text{Xe}$	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	$^{135}\text{Xe}$	$^{135\text{m}}\text{Xe}$
нКи/г	45.8	162	149	274	39.4	2600	70.2	820	125

Следует отметить, что данные в табл. 11 являются усредненными значениями, поскольку сильно зависят от многих факторов, включая условия работы реакторной установки и продолжительность кампании. Замечено, что вклад  $^{41}\text{Ar}$  в активность ИРГ снижается, а изотопа  $^{133}\text{Xe}$  возрастает к окончанию кампании, что связано с увеличением числа микротрещин в оболочках тепловыделяющих элементов, через которые радиоактивные изотопы

ксенона поступают в теплоноситель первого контура [44].

Расчитанные по уравнению (14) значения общих коэффициентов очистки  $DF_{\Sigma}$  для потока очищаемого воздуха  $12 \text{ м}^3/\text{ч}$  при разных температурах и объемах угля в адсорбере приведены в табл. 12.

Суммарный коэффициент очистки является интегральным показателем эффективности рабо-

**Таблица 11.** Оценка вклада отдельных изотопов ИРГ в объемную активность газа на входе в систему СГО для реакторов типа PWR

Нуклид	$^{41}\text{Ar}$	$^{85}\text{Kr}$	$^{85\text{m}}\text{Kr}$	$^{87}\text{Kr}$	$^{88}\text{Kr}$	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	$^{133}\text{Xe}$	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	$^{135}\text{Xe}$	$^{135\text{m}}\text{Xe}$	$^{138}\text{Xe}$
$\omega$ , %	38.8	0.6	2.2	2.1	3.8	0.5	36.0	1.0	11.4	1.7	1.8

**Таблица 12.** Общие коэффициенты снижения активности суммы ИРГ при разных температурах и объемах угля в адсорбере

Сорбент	10°C			20°C			30°C			40°C		
	20 м <sup>3</sup>	30 м <sup>3</sup>	40 м <sup>3</sup>	20 м <sup>3</sup>	30 м <sup>3</sup>	40 м <sup>3</sup>	20 м <sup>3</sup>	30 м <sup>3</sup>	40 м <sup>3</sup>	20 м <sup>3</sup>	30 м <sup>3</sup>	40 м <sup>3</sup>
АГ-3	14	33	68	8.3	19	39	5.6	11	22	4.1	7.3	13
ВСК-5	64	130	154	37	97	140	21	60	111	12	33	70
СКТ-3	58	124	152	34	90	136	19	54	104	11	30	64
NWC 12x40	78	140	156	49	113	148	29	79	128	17	48	95

ты адсорбера в конкретных условиях и учитывает соотношение активности радионуклидов ИРГ во входящем газовом потоке, их периоды полураспада, а также коэффициенты адсорбции каждого инертного газа на данном адсорбенте. Для снижения активности суммы ИРГ в очищаемом воздушном потоке на два порядка величины, необходимо, чтобы температура эксплуатации адсорбера с активированным углем марок СКТ-3, ВСК-5 и NWC 12x40 не превышала 30°C при объеме угля в адсорбере не менее 30 м<sup>3</sup> (для 30°C – не менее 40 м<sup>3</sup>). Активированный уголь марки АГ-3 не сможет обеспечить требуемую кратность снижения общей активности ИРГ в воздушном потоке.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были определены константы Генри при адсорбции инертных газов (аргон, криптон, ксенон) природного изотопного состава на активированном угле марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40 в интервале температур 15–80°C. У всех образцов были также определены общие характеристики пористой структуры: удельная поверхность по БЭТ, объем и поверхность микро- и мезопор, распределение пор по размерам. Анализ полученных данных позволил выявить положительную корреляцию констант Генри с удельной поверхностью по БЭТ, объемом и поверхностью мезопор, отнесенных к единице объема твердой фазы. Установленные закономерности потенциально дают возможность давать сравнительную оценку сорбционной способности различных марок активированного угля по отношению к инертным газам на основании общих характеристик пористой структуры, а также подбирать условия синтеза (активации) для получения углей с максимальной сорбционной способностью.

Определены параметры температурной зависимости констант Генри и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции инертных газов. Линейность полученных зависимостей дает возможность прогнозировать значения констант Генри при температурах, выходящих за экспериментально исследованный диапазон. Более того, показано, что сравнение сорбционной способности различных марок активированного угля при разных температурах можно проводить на основании лишь одной-двух изотерм адсорбции.

На основании полученных экспериментальных данных был проведен расчет стационарного режима работы радиохроматографической колонны системы спецгазоочистки АЭС. Показано, что из всех исследованных марок, наибольшие значения коэффициентов очистки воздушного потока от суммы ИРГ обеспечивают кокосовые угли марок ВСК-5 и NWC 12x40, заметно превосходящие по

этому показателю применяемый в настоящее время на большинстве российских АЭС торфяной уголь серно-калиевой активации марки СКТ-3. Уголь марки АГ-3 не позволяет достичь требуемой степени очистки. Более крупные частицы угля ВСК-5 по сравнению с NWC 12x40 и, как следствие, его меньшее гидравлическое сопротивление потоку воздуха делают его перспективным материалом для применения в адсорберах системы СГО АЭС.

Работа выполнена при поддержке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, проект 2020-008.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	величина адсорбции при нормальных условиях, см <sup>3</sup> /г
<i>a</i>	первый коэффициент уравнения линейной регрессии
<i>B</i>	коэффициент, связанный с константой равновесия адсорбции
<i>b</i>	второй коэффициент уравнения линейной регрессии
<i>DF</i>	заданный коэффициент очистки
<i>d</i>	ширина пор, нм
<i>f</i>	множитель, включающий в себя коэффициенты активности адсорбтива в обеих фазах
$\Delta G$	стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции, Дж/моль
$\Delta H$	стандартное изменение энтальпии при адсорбции, Дж/моль
<i>K</i>	константа адсорбции, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>
<i>m</i>	масса образца, г
<i>P</i>	давление, Па
<i>q</i>	теплота адсорбции, Дж/моль
<i>r</i>	коэффициент линейной корреляции Пирсона
<i>S</i>	удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г или м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>
$\Delta S$	стандартное изменение энтропии при адсорбции, Дж/(моль К)
<i>T</i>	температура, °С или К
<i>t</i> <sub>1/2</sub>	период полураспада радионуклида
<i>V</i>	объем, см <sup>3</sup>
<i>v</i>	удельный объем, см <sup>3</sup> /г или см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>
<i>w</i>	объемный расход газового потока на входе в колонну, м <sup>3</sup> /мин
$\epsilon$	доля свободного объема в слое адсорбента
$\Pi$	пористость, %
$\rho$	плотность адсорбента, г/см <sup>3</sup>
$\tau$	время защитного действия, мин

$t'$	потеря времени защитного действия, мин
$\omega$	относительный вклад в общую исходную объемную активность

## ИНДЕКСЫ

0	насыщение
A	адсорбция
a	кажущийся
BE <sub>Tm</sub>	по БЭТ к массе
BE <sub>Tv</sub>	по БЭТ к объему
b	насыпной
c	ячейка
H	Генри
i	изотоп
j	радионуклид
k	калиброванная емкость
M	монослой
m	микро- и мезопор к массе
max	максимальное значение
min	минимальное значение
mm	микропор к массе
mv	микропор к объему
o	открытый
st	изостерический
v	микро- и мезопор к объему
zm	мезопор к массе
zv	мезопор к объему

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пыркова А.А., Екидин А.А., Антонов К.Л. Поступление инертных радиоактивных газов в атмосферу при нормальной эксплуатации АЭС // Физика. Технологии. Инновации. Сборник материалов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института УрФУ. 2019. С. 279.
2. Merkushev A.O., Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P. Iodomethane Vapor Oxidation in Air Medium // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. P. 538. [Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Магомедбеков Э.П. Окисление паров иодметана в воздушной среде // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 4. С. 440.]
3. Пышкина М.Д. Определение основных дозообразующих нуклидов в выбросах АЭС PWR И ВВЭР // Биосферная совместимость: чел., рег., технол. 2017. № 2(18). С. 98.
4. RADD – European Commission Radioactive Discharges Database (2021) Discharge reports. <https://europa.eu/radd/nucleidDischargeOverview.do?pageID=NucleidDischargeOverview>. Cited 21 May 2021.
5. INPRO Methodology for Sustainability Assessment of Nuclear Energy Systems: Environmental Impact (IAEA Nuclear Energy Series № NG-T-3.15). Vienna: IAEA, 2016.
6. Екидин А.А., Васильев А.В., Васянович М.Е. Современные технологии управления воздействием на окружающую среду как инструмент соблюдения принципа ALARA // Биосферная совместимость: чел., рег., технол. 2017. № 2 (18). С. 67.
7. Zabaluev Y.V. Management of radionuclides from reprocessing plant gaseous effluents // IAEA Bull. 1979. V. 21. № 1. P. 23.
8. Monson P.R. Noble gas confinement for reactor fuel melting accidents // Proceedings of the 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference. Baltimore, Maryland, 1984. V. 1.
9. Stern S.A., Wang S.C. Permeation cascades for the separation of krypton and xenon from nuclear reactor atmospheres // AIChE J. 1980. V. 26. № 6. P. 891.
10. Nandanwar S.U., Coldsnow K., Utgikar V., Sabharwall P., Aston E.D. Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment – A review // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 369.
11. Janovski D., Munakata K., Kanjo S., Yokoyama Y., Koga A., Yamatsuki S., Tanaka K., Fukumatsu T., Nishikawa M., Igarashi Y. Adsorption of noble gases on H-mordenite // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. V. 39. № 11. P. 1213.
12. Daniel C., Elbaraoui A., Aguado S., Springuel-Huet M.A., Nossov A., Fontaine J.P., Topin S., Taffary T., Deliere L., Schuurman Y., Farrusseng D. Xenon Capture on Silver-Loaded Zeolites: Characterization of Very Strong Adsorption Sites // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 29. P. 15122.
13. Nandanwar S.U., Coldsnow K., Utgikar V., Sabharwall P., Aston E.D., Zhang Y. Synthesis and characterization of ETS-10: supported hollow carbon nano-polyhedrons nanosorbent for adsorption of krypton at near ambient temperatures // Adsorption. 2016. V. 22. P. 129.
14. Jian L., Thallapally P.K., Strachan D. Metal–Organic Frameworks for Removal of Xe and Kr from Nuclear Fuel Reprocessing Plants // Langmuir. 2012. V. 28. № 31. P. 11584.
15. Thallapally P.K., Grate J.W., Motkuri R.K. Facile xenon capture and release at room temperature using a metal–organic framework – A comparison with activated charcoal // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 3. P. 347.
16. Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В. Композиционный материал для сорбционной очистки воздуха от летучих форм радиоактивного иода. Пат. 2717818 РФ. 2020.
17. Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P., Merkushev A.O. Removal of radioactive methyl iodide from the gas stream with a composite sorbent based on polyurethane foam // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 52. № 5. P. 1093.
18. Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P., Merkushev A.O. The composite sorption material for radioiodine trapping from air stream and the method for its preparation // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 324. P. 331.
19. Стандарт организации СТО 1.1.1.03.004.1633–2019. Определение допустимого количества фильтроциклов и оценка остаточного срока службы фильтрующего элемента фильтров адсорберов системы

- спецгазоочистки. М.: Концерн “Росэнергоатом”, 2019.
20. Технологические системы реакторного отделения ВВЭР-1000 с РУ В-320. Часть 2. Вспомогательные системы. М.: Министерство РФ по атомной энергии. Концерн “Росэнергоатом”. Балаковская атомная электростанция.
  21. *Очкин Д.В., Алёшин А.А., Казаков В.В., Голиков И.В.* О применении активированного угля СКТ-3С для радиохроматографической очистки газообразных радиоактивных отходов. М.: ЦНИИатоминформ, 1984. С. 21.
  22. *Nakhutin I.E., Ochkin D.V., Tretyak S.A., Dekalova A.N.* The adsorption of krypton and xenon at low partial pressures on industrial samples of activated carbon // *Sov. At. Energy*. 1976. V. 40. № 3. P. 364. [*Нахутин И.Е., Очкин Д.В., Третьяк С.А., Декалова А.Н.* Исследование адсорбции криптона и ксенона при малых парциальных давлениях на промышленных образцах активированного угля // *Ат. энерг.* 1976. Т. 40. № 3. С. 295.]
  23. *Malbrunot P., Vidal D., Vermesse J., Chahine R., Bose T.K.* Adsorption Measurements of Argon, Neon, Krypton, Nitrogen, and Methane on Activated Carbon up to 650 MPa // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 2. P. 577.
  24. *Потанов С.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А., Школин А.В.* Адсорбция криптона на микропористых адсорбентах в области повышенных давлений // *Физикохим. поверхн. защ. матер.* 2010. Т. 46. № 6. С. 569.
  25. *Bazan R.E., Bastos-Neto M., Moeller A., Dreisbach F., Staudt R.* Adsorption equilibria of O<sub>2</sub>, Ar, Kr and Xe on activated carbon and zeolites: single component and mixture data // *Adsorption*. 2011. V. 17. P. 371.
  26. *Кузнецова Т.А., Толмачёв А.М., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А., Фомкин А.А.* Термодинамика адсорбции криптона, ксенона, азота и кислорода на микропористом активном угле при температурах выше критических // *Физикохим. поверхн. защ. матер.* 2013. Т. 49. № 4. С. 339.
  27. *Kitani S., Takada J.* Adsorption of Krypton and Xenon on Various Adsorbents // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1965. V. 2. № 2. P. 51.
  28. *Thommes M., Kaneko K., Neimark V., Olivier P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., S. W. Sing K.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
  29. *Landers J., Gor G.Y., Neimark A.V.* Density functional theory methods for characterization of porous materials // *Colloids Surf., A*. 2013. V. 437. P. 3.
  30. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Gawdzik B., Sobiesiak M.* Comparison of heterogeneous pore models QSDFT and 2D-NLDFT and computer programs ASiQwin and SAIEUS for calculation of pore size distribution // *Adsorption*. 2016. V. 22. P. 459.
  31. *Макаревич Н.А., Богданович Н.И.* Теоретические основы адсорбции. Архангельск: САФУ, 2015.
  32. *Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.* Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.
  33. *Derrah R.I., Ruthven D.M.* Sorption of the Inert Gases (Ar, Kr, and Xe) in Type A Zeolites // *Can. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 996.
  34. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2004.
  35. *Kwiatkowski M., Broniek E.* An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation // *Colloids Surf., A*. 2017. V. 529. P. 443.
  36. *Kwiatkowski M., Fierro V., Celzard A.* Confrontation of various adsorption models for assessing the porous structure of activated carbons // *Adsorption*. 2019. V. 25. P. 1673.
  37. *Kwiatkowski M., Broniek E.* An Evaluation of the Reliability of the Results Obtained by the LBET, QSDFT, BET, and DR Methods for the Analysis of the Porous Structure of Activated Carbons // *Materials*. 2020. V. 13. № 18. P. 3929.
  38. *Cimino R.T., Kowalczyk P., Ravikovitch P.I., Neimark A.V.* Determination of Isosteric Heat of Adsorption by Quenched Solid Density Functional Theory // *Langmuir*. 2017. V. 33. № 8. P. 1769.
  39. *Nuhnena A., Janiak C.* A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal–organic frameworks, MOFs // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 10295.
  40. *Матвейкин В.Г., Погонин В.А., Путин С.Б., Скворцов С.А.* Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции. М.: Машиностроение-1, 2007.
  41. *Design of Off-Gas and Air Cleaning Systems at Nuclear Power Plants* (Tech. Rep. Series). Vienna: IAEA, 1987.
  42. *Nakhutin I.E., Ochkin D.V., Pis'man B.Y., Babenko E.A., Krasikov A.N., Tretyak S.A., Khlyustova T.M.* A radiochromatographical system for scrubbing gas to remove radioactive contamination in atomic power plants with water-moderator water-cooled reactors // *Sov. At. Energy*. 1978. V. 44. № 3. P. 281. [*Нахутин И.Е., Очкин Д.В., Письман Б.Я., Бабенко Б.Я., Красиков А.Н., Третьяк С.А., Хлюстова Т.М.* Радиохроматографическая система очистки газов от радиоактивных загрязнений на АЭС с ВВЭР // *Ат. энерг.* 1978. Т. 44. № 3. С. 251.]
  43. *Mirza S.M., Iqbal J.M., Mirza N.M.* Effect of flow rate transients on fission product activity in primary coolant of PWRs // *Prog. Nucl. Energy*. 2007. V. 49. № 2. P. 120.
  44. *Никтенко Е.И., Мурашова Е.Л.* Состав выбросов инертных радиоактивных газов, образующихся в процессе эксплуатации промышленной реакторной установки на ФГУП “ПО “МАЯК” // *Биосферная совместимость: чел., рег., технол.* 2017. № 2 (18). С. 90.
  45. IAEA Nuclear Data Services (2021) Live chart of nuclides: Nuclear structure and decay data. <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>. Cited 3 February 2021.